

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平10－73959

(43)公開日 平成10年(1998) 3 月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/08			3 2 1 3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D （全 8 頁）

(21)出願番号	特願平8－246917	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号
(22)出願日	平成 8 年(1996) 8 月30日	(72)発明者	藤本 雅己 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	小沼 努 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	榛葉 理可 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 豊田 善雄 （外 1 名） 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 静電荷像現像用トナーにおいて、現像器中における微粒子トナーの発生を抑え、且つ、オフセット現象が発生しない温度範囲を広げる。

【解決手段】 熱可塑性エラストマーを含有させてトナー粒子に弾性を付与すると同時に、T H F可溶分のG P Cにより測定される分子量分布において、分子量1 0, 0 0 0以下の成分を2 5 %以上とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び熱可塑性エラストマーを含有し、THF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量10,000以下の成分を25%以上含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 上記熱可塑性エラストマーが、フッ素系エラストマー、シリコン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ニトリルブタジエン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーから選ばれる、少なくとも1つのエラストマーを含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 上記熱可塑性エラストマーを、結着樹脂100質量部に対し0.1～30質量部用いることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】トナー製造工程中に粉碎工程を含むトナーにおいて、所望のトナー粒度分布を得るためには、微粉碎及び分級工程が重要である。

【0003】この場合、生産性を考慮すれば、微粉碎工程においてできるだけ無駄なく微粉碎物を得る必要がある。例えば、過粉碎により微粉成分が増大すれば、分級収率の低下を招き、生産性に直接的な悪影響を及ぼす。従って、所望のトナー粒度分布に対して、いかに過不足なく微粉碎できるかということが重要な問題になる。

【0004】この問題に対して、従来から数々の製造装置や粉碎法が発案されてきたが、用いられる結着樹脂や組み合わせる用いられるワックス、或いは磁性体など諸原料の違いや含有量により、トナーの微粉碎特性は大きく変化するため、過不足なく微粉碎するには今なお問題を残している。

【0005】また、従来のトナーを用いて長期に渡り現像を繰り返した場合、トナーが持つ脆さゆえに現像器中における攪拌によってトナーが徐々に破壊され、その結果生じた微粒子状のトナーが帯電障害や、さらには諸部材への融着等を引き起こし、電子写真特性の著しい劣化を招くこともあった。

【0006】一方、従来のトナーにより現像されて得られるトナー像は、転写紙等に定着される必要があり、その定着法としては加熱定着法が広く採用されている。そのうち、特に加熱ローラー定着器による定着法は、接触型の定着法であるため熱効率が高く、比較的低温の熱源によっても確実にトナー像を定着させることができ、且つ転写紙の紙詰まりが発生した場合においても発火の危険が極めて少ない点で好ましい。

【0007】このように加熱ローラーの如く加熱体を転写紙に接触させることによりトナー画像を定着させる場合には、加熱体にトナーの一部が付着して後続の画像部分を汚してしまうオフセット現象が発生するおそれがある。このオフセット現象は、加熱によって溶融したトナーの粘弾性が適当でなく、過大或いは過小の時に発生する現象である。従って、オフセット現象が発生しない温度範囲は、トナーの主成分の一つである結着樹脂の種類及び含有成分の種類や含有量によって左右される。

10 【0008】この問題に対して、従来技術として、結着樹脂に低分子量成分を導入する方法が発案されているが、この方法によれば、オフセット現象が発生しない温度範囲を拡大できるが、同時にトナーの脆さを増長してしまい、その結果、微粉碎工程での過粉碎を招き、また、現像器中での攪拌による破壊を容易にしてしまうという問題を含んでいた。

【0009】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0010】即ち、本発明の目的は、トナーの持つ脆性を改善することにより、微粉碎工程におけるトナーの過粉碎を防止し、さらには現像器中における攪拌によるトナーの破壊をも防ぎ、その結果、トナー生産性を向上させると同時に、長期に渡り現像を繰り返した場合においても現像器中にて微粒子状のトナーの発生を抑え、良好な電子写真特性を維持できる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

30 【0011】さらに、本発明の目的は、現像により形成されたトナー像を通常の加熱ローラー定着器によって転写紙に定着させる場合においても、オフセット現象が発生しない温度範囲を広くすることができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び熱可塑性エラストマーを含有し、THF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量10,000以下の成分を25%以上含有することを特徴とする。

40 【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、上記の構成を採ることにより、トナーの脆性を改善し、耐衝撃性に優れたトナーとすると共に、微粉碎工程での過粉碎を抑制することができ、さらに、現像により形成されたトナー像を通常の加熱ローラー定着器によって転写紙に定着させる場合においても、オフセット現象が発生しない温度範囲を広くすることができるものである。

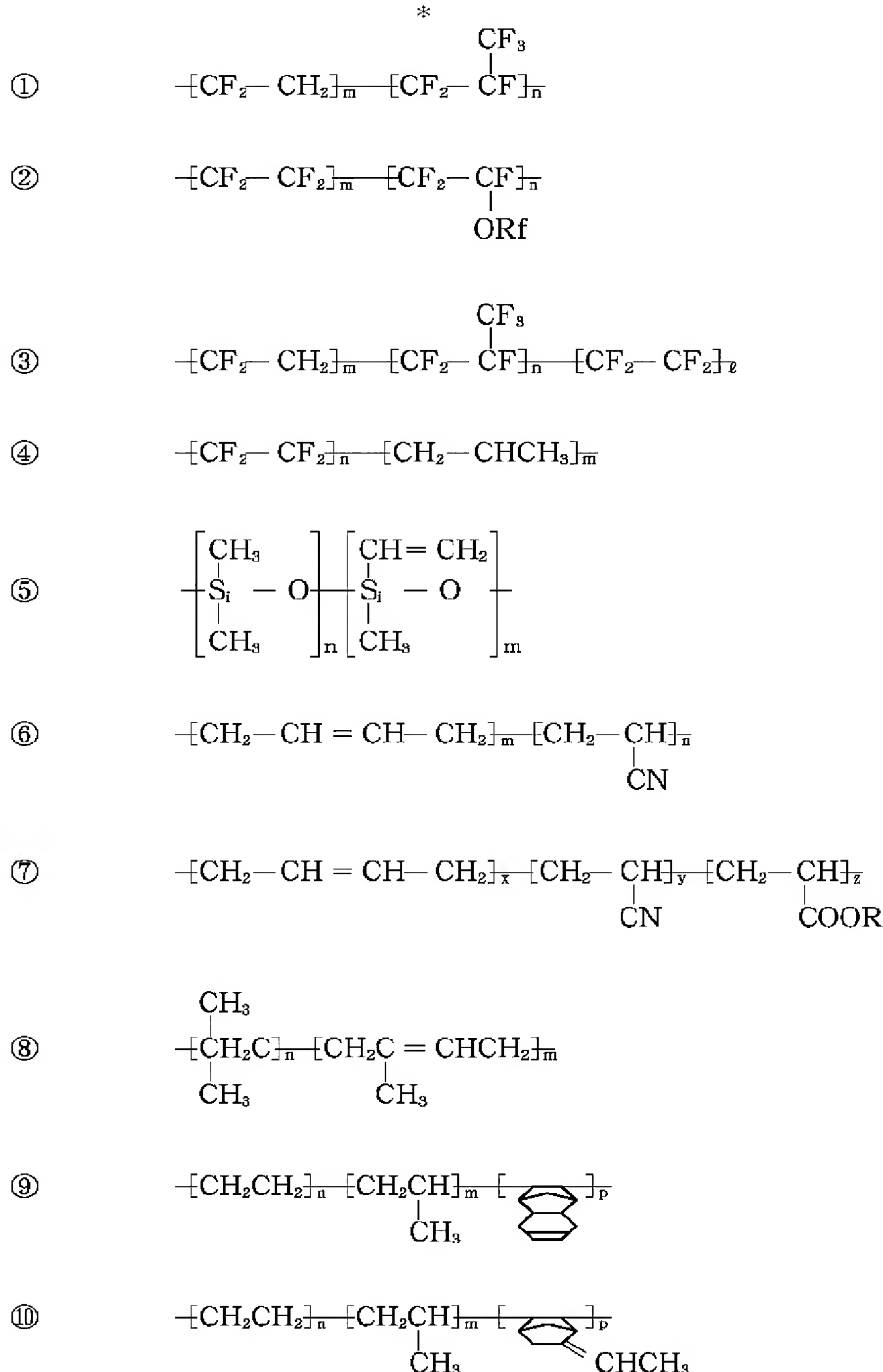
50 【0014】本発明のトナーに用いられる熱可塑性エラストマーとしては、ポリブタジエン系エラストマー、フッ素系エラストマー、シリコン系エラストマー、ウレ

タン系エラストマー、イソプレン系エラストマー、ニトリルブタジエン系エラストマー、クロロプレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが用いられ、その中でも特に、フッ素系エラストマー、シリコーン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ニトリルブタジエン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが好ましい。

*【0015】また、本発明では、次の構造式で表わされる構造を基本構造とするエラストマーも用いられる。尚、構造式中のn、m、lは任意の正の整数である。Rfは少なくとも1個以上のフッ素原子を有するアルキル基を示す。

【0016】

【化1】



【0017】本発明においては、前記熱可塑性エラストマーの添加により、トナー微粉碎工程におけるトナーの過粉碎が防止され、さらには現像器中における攪拌によ

るトナーの破壊が防止されることによって、トナー生産性が向上し、同時に、長期に渡り現像を繰り返した場合においても、現像器中における微粒子状のトナーの発生

が抑えられ、良好な電子写真特性が維持される。これは該熱可塑性エラストマーの添加により、トナー粒子の弾性及び靱性が增大するからであると考えられる。

【0018】また、本発明のトナーは、前記熱可塑性エラストマーを含有すると同時に、該トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布で、分子量10,000以下の成分を25%以上含有することにより、現像により形成されたトナー像を通常の加熱ローラ一定着器によって転写紙に定着させる場合においても、オフセット現象が発生しない温度範囲を広くすることができる。これは、上記構成を採ることにより、定着時においてトナーの熔融粘度が低下し、且つ同時に弾性を持ち合わせていることによるものと考えられる。

【0019】本発明のトナーに用いられる熱可塑性エラストマーの含有量は、結着樹脂100質量部に対し0.1～30質量部が好ましく、さらに好ましくは0.1～20質量部、望ましくは0.1～10質量部である。

【0020】該熱可塑性エラストマーの含有量が30質量部より多い場合、トナー粒子の靱性が過大となり、トナー粉砕及び微粉砕工程において、膨大な粉砕エネルギーが必要となり、生産性の低下を招いてしまうため好ましくない。

【0021】また、該トナーのTHF可溶分のGPCによる分子量分布において10,000以下の成分が25%未満の場合、トナーの熔融粘度が十分低下せず、定着性の劣化を招いてしまうため好ましくない。

【0022】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂を使用することができる。

【0023】例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；さらにはポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。

【0024】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0025】上記スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、混合樹脂でも構わない。

【0026】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いることができる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングルコールジアクリレート、エチレングルコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0027】本発明において、トナーのGPCによるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0028】即ち、40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いは昭和電工社製の分子量が10²～10⁷程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。尚カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 80

7

5, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL}), G2000H (H_{XL}), G3000H (H_{XL}), G4000H (H_{XL}), G5000H (H_{XL}), G6000H (H_{XL}), G7000H (H_{XL}), TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0029】また、試料は以下のようにして作製する。

【0030】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上静置する。この時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ：0.45～0.5μm、例えばマイショリディスクH-25-5、東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0031】また、定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から、次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。

【0032】パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も利用できる。

【0033】中でも好ましく用いられるワックスは、オレフィンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のポリオレフィン及びこの時の副生成物、高分子量のポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量のポリオレフィン、一酸化炭素、水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などから得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていても良い。或いは、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。また、脂肪酸等の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0034】本発明のトナーにおいては、荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、又は混合（外添）して用いることが好ましい。該荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定化したものとするのが可能である。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；ト

8

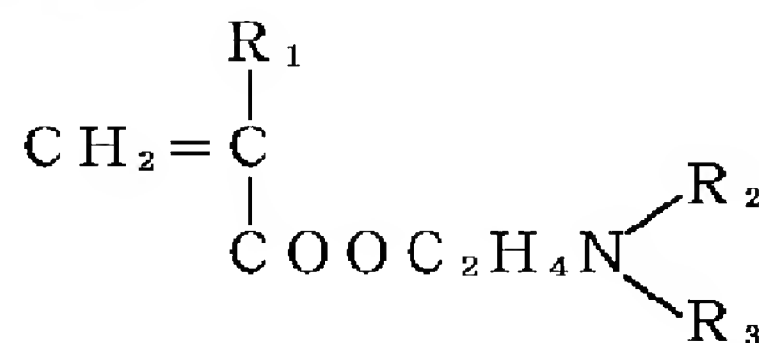
リブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物が挙げられる）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイドなどのジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；これらの単独或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0035】さらに、下記一般式

【0036】

【化2】

〔一般式〕



〔R₁ : H, CH₃〕

R₂、R₃ : 置換又は未置換のアルキル基（好ましくはC₁～C₄）で表わされるモノマーの単重合体：前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合、これらの荷電制御剤は結着樹脂（の全部又は一部）としての作用をも有する。

【0037】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質が挙げられる。

【0038】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

【0039】上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有さないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4μm以下（さらには3μm以下）が好ましい。

【0040】現像剤に内添する際、このような荷電制御

剤は、結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部（さらには0.2~10質量部）用いることが好ましい。

【0041】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0042】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。当該シリカ微粉末はトナー100質量部に対して0.01~8質量部、好ましくは0.1~5質量部使用するのが良い。

【0043】本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

【0044】さらに、トナーへの他の添加剤としては、例えば滑剤としては、テフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末等が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。また研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウム粉末が好ましい。流動性付与剤としては、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等が挙げられ、中でも疎水性のものが好ましい。導電性付与剤としては、カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末等が挙げられる。またさらに、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0045】また、本発明のトナーは、二成分現像剤として用いる場合には、キャリア粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比はトナー濃度として好ましくは、0.1~50質量%、より好ましくは0.5~10質量%、さらに好ましくは3~10質量%である。

【0046】本発明に使用し得るキャリアとしては、公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂或いはシリコーン系樹脂で処理したものが挙げられる。

【0047】さらに本発明のトナーは、さらに磁性材料を含有させた磁性トナーとして一成分系現像剤としても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明において、磁性トナーを構成する際に用いる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバ

ルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0048】これらの磁性材料は、平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.1~0.5 μm 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては、樹脂成分100質量部に対し、好ましくは約20~200質量部、特に好ましくは40~150質量部が良い。

【0049】さらにこれらの磁性材料の、飽和磁化としては、 $7.95775\times10^2\text{ kA/m}$ (10kOe)の磁場で、 $5\text{ Am}^2/\text{kg}$ (5 emu/g)~ $200\text{ Am}^2/\text{kg}$ (200 emu/g)、さらには $10\text{ Am}^2/\text{kg}$ (10 emu/g)~ $150\text{ Am}^2/\text{kg}$ (150 emu/g)のものが好ましい。

【0050】磁性材料の残留磁化としては、 $7.95775\times10^2\text{ kA/m}$ (10kOe)の磁場で、 $1\text{ Am}^2/\text{kg}$ (1 emu/g)~ $100\text{ Am}^2/\text{kg}$ (100 emu/g)、さらには $1\text{ Am}^2/\text{kg}$ (1 emu/g)~ $70\text{ Am}^2/\text{kg}$ (70 emu/g)のものが好ましい。

【0051】磁性材料の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を用いて、外部磁場 $7.95775\times10^2\text{ kA/m}$ (10kOe)の下で測定した値である。

【0052】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルーがある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、好ましくは樹脂100質量部に対し、0.1~20質量部、より好ましくは0.2~10質量部の添加量が良い。

【0053】さらに、同様の目的で染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、これらは好ましくは樹脂100質量部に対し、0.1~20質量部、より好ましくは0.3~10質量部の添加量が良い。

【0054】本発明の静電荷像現像用トナーを作製するには、結着樹脂、着色剤としての顔料又は染料、熱可塑性エラストマー、及び必要に応じて、他のトナー構成成分であるワックス、金属塩ないし金属錯体、磁性材料、荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明のトナーを得ることができる。

11

12

【0055】またさらに必要に応じ、所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明にかかる静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0056】

*

〔結着樹脂の製造例〕

スチレン	80質量部
ブチルアクリレート	20質量部
2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン	0.2質量部

上記化合物を懸濁重合することにより重合体Aを得た。
【0058】

スチレン	82質量部
ブチルアクリレート	18質量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	2質量部

上記化合物を、キシレンを溶媒とした溶液重合法により※

結着樹脂1	100質量部
ニトリルブタジエンゴム(日本合成ゴム社製JSR-NBR)	8質量部
マグネタイト	80質量部
ニグロシン	2質量部
低分子量ポリプロピレン	2質量部

上記の原材料をヘンシェルミキサーで混合した後、150℃に設定した二軸混練押出し機によって熔融混練した。混練物を冷却後、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、風力分級機を用いて分級し、質量平均径8μmの分級品1を得た。この分級品1:100質量部に対し、疎水性処理シリカを0.8質量部ヘンシェルミキサーにより外添混合し、トナー1を得た。このトナー1のGPC測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%であった。

【0061】分級品1の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品1の微粉碎後の微粉量の割合(個数平均径4μm以下)は、50.1%であり、過粉碎なく効率よく粉碎されていることがわかった。

【0062】次に、このトナー1を、市販の電子写真複写機NP6030(キヤノン社製)に充填し、加熱ローラ一定着器における定着温度を200℃に設定して10,000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した熱定着が可能であることがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリーブ近傍のトナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中において、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0063】〔実施例2〕実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部をポリエステル系熱可塑性エラストマー(大日本インキ化学工業社製グリラックスE-500)3質量部に変更する以外は、実施例1と同様にして分級品2及びトナー2を得た。このトナー2のGP

※重合体Bを得、重合体Aと重合体Bを30:70の質量比で溶液混合してスチレン系樹脂の結着樹脂1を得た。

【0059】この結着樹脂1は、Mw=282,000、Tg=60℃であった。

【0060】〔実施例1〕

★C測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%であった。

【0064】分級品2の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品2の微粉碎後の微粉量の割合(個数平均径4μm以下)は、53.5%であり、過粉碎なく効率良く粉碎されていることがわかった。

【0065】次にこのトナー2を用い、実施例1と同様にして10,000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した熱定着が可能であることがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリーブ近傍トナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナー粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中において、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0066】〔実施例3〕実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部をポリアミドエラストマー(ダイセル・ヒュルス社製ダイアミド-PAE)10質量部に変更する以外は、実施例1と同様にして、分級品3及びトナー3を得た。このトナー3のGPC測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%であった。

【0067】分級品3の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品3の微粉碎後の微粉量の割合(個数平均径4μm以下)は49.9%であり、過粉碎なく効率よく粉碎されていることがわかった。

【0068】次に、このトナー3を用い、実施例1と同様にして10,000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した熱定着が可能である

30

40

★50

13

ことがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリーブ近傍のトナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中において、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0069】[実施例4] 実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部をフッ素系エラストマー（ダイキン工業社製ダイエルサーモプラスチック）5質量部に変更する以外は、実施例1と同様にして、分級品4及びトナー4を得た。このトナーのGPC測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%であった。

【0070】分級品4の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品4の微粉碎後の微粉量の割合（個数平均径4 μ m以下）は55.8%であり、過粉碎なく効率よく粉碎されていることがわかった。

【0071】次に、このトナー4を用い、実施例1と同様にして10,000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した熱定着が可能であることがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリーブ近傍のトナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中において、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0072】[比較例1] 実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部を用いなかった以外は、実施例1と同様にして、分級品5及びトナー5を得た。このトナー5のGPC測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%

14

【0073】分級品5の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品5の微粉碎後の微粉量の割合（個数平均径4 μ m以下）は、60.2%であり、明らかに過粉碎ぎみであり、粉碎効率が悪く、その結果分級収率も著しく低下した。

【0074】次に、このトナー5を用い、実施例1と同様にして10,000枚連続コピーを行ったところ、コピー画像の一部にオフセット現象が発生し、同時に定着性の低下が見られた。一方、連続コピーを進めるに連れて、画像濃度が低下し、かぶりが増加してくる傾向が見られ、電子写真特性が阻害されていることが伺われた。この原因は、現像器中でのトナーの破壊による微粉成分の増加と考えられ、事実、連続コピー終了後の現像器中の現像スリーブ近傍のトナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と比較し、若干微粉量の分布が大きくなっていた。このことから、トナー5は現像器中において、攪拌等の機械的強度に対して、破壊され易いことがわかった。

【0075】

【発明の効果】本発明のトナーは、特定の粒度分布を有し且つ熱可塑性エラストマーを含有することで、脆性が改善され、定着オフセットの未発生範囲が拡大されている。これにより、トナー製造の微粉碎工程において、トナー粒子の過粉碎が抑制され、生産性が向上されると同時に、実際の現像プロセスにおいて、現像器中でのトナーの耐機械的破壊性が向上し、優れた電子写真特性を維持することができる。

【0076】また、定着温度領域での定着に必要な粘性が十分に得られ、且つ、熔融状態での弾性も得られるため、定着オフセットが防止され、定着温度領域の拡大が図られるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 藤川 博之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

PAT-NO: JP410073959A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10073959 A
TITLE: ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE
DEVELOPING TONER
PUBN-DATE: March 17, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJIMOTO, MASAMI	
KONUMA, TSUTOMU	
SHINBA, MICHİYOSHI	
FUJIKAWA, HIROYUKI	
TANIGAWA, HIROHIDE	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CANON INC	N/A

APPL-NO: JP08246917
APPL-DATE: August 30, 1996
INT-CL (IPC): G03G009/087 , G03G009/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To extend the temperature range causing no offset phenomenon by containing a thermoplastic elastomer, and also containing a component having a specified molecular weight or less by the molecular weight distribution

measured by GPC of THF soluble content of toner in a specified value or more.

SOLUTION: This electrostatic image developing toner contains at least a binder resin, a coloring agent, and a thermoplastic elastomer, and it also contains 25% or more of a component having a molecular weight of 10,000 or less in the molecular weight distribution measured by GPC of THF soluble content. The content of the thermoplastic elastomer is preferably 0.1-30 parts by mass to 100 parts by mass of the binder resin, and more preferably 0.1-10 parts by mass. Namely, this toner has the specified particle size distribution and contains the thermoplastic elastomer, whereby bristleness is improved, and the non-generating range of fixing offset can be extended.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO